

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-087407
(43)Date of publication of application : 31.05.1982

(51)Int.Cl.	C08F236/14 C08F 4/48 C08F 8/42
-------------	--------------------------------------

(21)Application number : 55-163361	(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
(22)Date of filing : 21.11.1980	(72)Inventor : YOSHIMURA YOSHITO OOSHIMA NOBORU TSUJI AKIRA

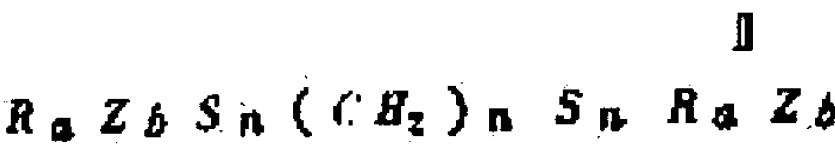
(54) PREPARATION OF STYRENE-BUTADIENE COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the titled copolymer having improved rolluig friction resistance and breaking characteristics, by copolymerizing styrene with butadiene in the presence of an organic Li compound, and then carrying out the polymerization adding a conjugated diene to the copolymer just before the coupling reaction with a specific tin compound.



CONSTITUTION: Styrene and 1,3-butadiene are copolymerized in a hydrocarbon solvent such as cyclohexane, in the presence of an ether compound (e.g. tetrahydrofuran) or a tertamine using 0.2W20m-mole of an organic Li compound (e.g. n-butyl Li) per 100g of the monomers. After the copolymerization, 0.5W200mol, based on 1mol of the organic Li compound, of a conjugated diene (e.g. isoprene) is added to the reaction system and polymerized.



The product is incorporated with a tin compound of formulalor II (R is alkyl, etc.; Z is halogen, X and a are 0W2; n is 1W10; y is 2W4; b is 1W3), e.g. CH3SnCl3, and subjected to the coupling reaction to obtain the objective copolymer. The amount of halogen atom of the tin compound is 0.1W3 equivalent per 1 atom equivalent of Li.

LEGAL STATUS

① 日本国特許庁 (JP)

② 特許出願公開

③ 公開特許公報 (A)

昭57-87407

④ Int. Cl.³
C 08 F 236/14
4/48
8/42

識別記号

庁内整理番号
6516-4 J
7823-4 J
6946-4 J

⑤ 公開 昭和57年(1982)5月31日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑥ スチレン-ブタジエン共重合体の製造方法

鈴鹿市南堀江町202-7

⑦ 発明者 辻昭

四日市市森カ山町1

⑧ 特 願 昭55-163361

⑨ 出 願 昭55(1980)11月21日

⑩ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社

⑪ 発 明 者 吉村嘉人

東京都中央区築地2丁目11番24号

四日市市森カ山町1

⑫ 発 明 者 大嶋昇

⑬ 代 理 人 弁理士 山下横平

明 細 書

1 発明の名称 スチレン-ブタジエン共重合体の製造方法

2 特許請求の範囲

(1) 炭化水素溶媒中、エーテル化合物又は第3級アミン化合物の存在下で1,3-ブタジエンとスチレンを有機リチウム化合物を用いて重合を行つた後、一般式 $R_x S_n Z_y$ 又は $R_x Z_n S_n (C_2H_5)_n S_n R_x Z_n$

[但し、式中 R はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又は芳香族炭化水素基、Z はハロゲン原子、x は 0 ~ 2 の整数、n は 0 ~ 2 の整数、y は 1 ~ 10 の整数、z は 2 ~ 4 の整数、n は 1 ~ 3 の整数である]

で表わされるスズ化合物でカップリングを行ひ、カップリングを行なう直前に共役ジエン化合物を添加して重合を行うことを特徴とする共役ジエンユニット-スズ結合鎖を含むスチレン-ブタジエン共重合

体の製造方法。

(2) 上記共役ジエン化合物が1,3-ブタジエンイソプレンおよび1,3-ペンタジエンから選ばれる特許請求の範囲第1項記載のスチレン-ブタジエン共重合体の製造方法。

(3) 上記1,3-ブタジエンとスチレンの重合が-20 ~ 60℃の温度で開始され、かつ重合開始温度より少なくとも30℃以上120℃以下の上昇温度下で重合する特許請求の範囲第1項記載のスチレン-ブタジエン共重合体の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は転がり摩耗抵抗及び疲壊特性の改良されたスチレン-ブタジエン共重合体の製造方法に関するものである。

従来から炭化水素溶媒中でエーテル化合物又は第3級アミン化合物の存在下で1,3-ブタジエンとスチレンを有機リチウム化合物を用いて重合を行うことによつてランダムなスチレン-ブタジエン共重合体が得られること

はよく知られている。

又スチレン-ブタジエン共重合体をハロゲン化スズ化合物でカップリングする方法も公知(特公昭44-4996号公報)である。しかしながらこの方法によりカップリングを行なったスチレン-ブタジエン共重合体は、カップリングを行わない共重合体に比べ、融点特性は改善されるものの転がり摩擦抵抗特性改善の点では必ずしも十分でない。

本発明者らは、かかる欠点を改善をすべく、鋭意検討した結果、おどろくべきことにカップリング直前に共役ジエン化合物を添加してスチレンユニットと、スズとの結合鎖の生成をおさえることによりこれらの欠点を改善できることを見だし、本発明に至った。

本発明は炭化水素溶液中、エーテル化合物又は第3級アミン化合物の存在下で1,3-ブタジエンとスチレンを有機リチウム化合物を用いて重合を行つた後、一般式 $R_x S_n Z_y$ 又は $R_n Z_b S_n (CH_2)_n S_n R + Z_b$

[但し、式中Rはアルキル基、アルケニル基、
(3)]

加時期によりスチレン-ブタジエン共重合体中のスチレン含量が変るため安定した品質の重合体が得られにくい。

なお、従来のカップリングされたスチレン-ブタジエン共重合体はスチレンユニットとスズの結合鎖を含む共重合体であつたことは次のことから明らかである。すなわち、有機リチウム触媒を用いて生成するスチレン-ブタジエン共重合体が實質的にはランダムなスチレン-ブタジエン共重合体であつても、このような共重合反応を詳細にみると重合初期では生成共重合体中のスチレン含量は仕込みモノマー中のスチレン含量より低い、重合反応が進むに従い、共重合体中のスチレン含量は仕込みスチレン含量に近づき、重合終了時直前にスチレンが共重合体中に急速にとり込まれ、重合終了時に共重合スチレン含量と仕込みスチレン含量が一致する [T. A. Antokewiak らの J. Polymer Sci., part A-1 Vol. 10, 1319(1972)]。

このような共重合反応の挙動は重合系の色相

シクロアルキル基又は芳香族炭化水素基、Zはハロゲン原子、xは0-2の整数、yは0-2の整数、nは1-10の整数、sは2-4の整数、bは1-3の整数である)

で表わされるスズ化合物でカップリングを行うに際し、カップリングを行ない直前に共役ジエン化合物を添加して重合を行うことを特徴とする共役ジエンユニット-スズ結合鎖を含むスチレン-ブタジエン共重合体の製造方法を提供するものである。

本発明により転がり摩擦抵抗特性及び融点特性が改良された、共役ジエン-スズ結合鎖を含むランダムなスチレン-ブタジエン共重合体を製造することができる。

共役ジエンモノマーユニットとスズ結合鎖を含む重合体はスチレン-ブタジエンの共重合反応が終了しない段階でハロゲン化スズ化合物を添加することによつても得られるが、この方法では未反応モノマーが残存し、経済的に不利であるばかりでなく、ハロゲン化スズ化合物の添

(4)

を観察することによつても容易に知ることができる。即ち重合終了直前までは重合系の色相はリビング重合体末端がポリブタジエンリチウムであるときの黄色であるが、重合終了時はリビング重合体末端がポリスチリルリチウムの赤〜黄赤色になることから知ることができる。

以下本発明につき詳しく説明する。

本発明にて使用される有機リチウム化合物としてたとえばメチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、ペンチルリチウム、オクチルリチウム、1,4-ジリチオペンタン、1,5-ジリチオペンタン、1,10-ジリチオデカンなどが挙げられる。これら有機リチウム化合物の使用量はモノマー100グラム当たり、0.2-20ミリモルの範囲である。また使用されるエーテル化合物としてはたとえばジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メトキシテトラヒドロフラン、2-メトキシメチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、

エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルなどがあげられる。更に第3級アミン化合物としてはたとえばトリエチルアミン、トリプロピルアミン、ピリジン、*N,N,N,N*-テトラメチルエチレンジアミン、*N,N,N,N*-テトラエチルエチレンジアミン、*N*-メチルモルホリンなどが挙げられる。エーテル化合物及び第3級アミン化合物の使用量は有機リチウム化合物1モル当り0.05~1000モルの範囲である。1,3-ブタジエンとスチレンの共重合反応におけるモノマー混合物中のスチレン含量は3~40重量%好ましくは5~30重量%である。また本発明の方法及びよりポリブタジエン部分のビニル含量が20~95%の重合体を得られる。

重合は-20℃~150℃の温度範囲で行われる。特に好ましい重合の温度は-20~60℃

(7)

ブタジエンなどが挙げられ、好ましくは1,3-ブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエンなどである。

共役ジエン化合物の量は有機リチウム化合物1モルに対して0.5~200モルの範囲好ましくは1~50モルの範囲で用いられる。0.5モル未満では本発明の目的は達せられないし、一方200モルをこえると共役ジエン化合物中に含まれる不純物により重合体末端が失活する恐れがあるので好ましくない。共役ジエン化合物の添加時の温度は0~150℃の範囲で好ましくは重合終了時の温度が使用される。

1,3-ブタジエンとスチレンの重合が-20~60℃の温度で開始され、重合開始温度より少なくとも30℃以上120℃以下の上昇温度下での重合では、スチレンモノマーが実質的に全て消費された後、重合熱により重合系気相部に蒸発していた量の1,3-ブタジエンが、重合系の液相部に移り、重合体末端はステリルリチウムからブタジエニルリチウムになるためカ

の温度で重合が開始され、最高到達温度と重合開始温度の差が30℃ないし120℃である上昇温度下で継続されることである。重合溶媒としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素溶媒、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素溶媒から一種又は二種以上の混合物が用いられる。さらに重合阻害物質を除去した η 、留分なども用いられる。溶媒の量はモノマー1重量部に対して0.5~20重量部の範囲で用いられる。

本発明におけるハロゲン化スズ化合物によるカップリングに先だつて添加される共役ジエン化合物は1,3-ブタジエンとスチレンの共重合にてスチレンモノマーが全て消費された後、重合系に添加される。共役ジエン化合物としてはたとえば1,3-ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチルブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1-フェニル

(8)

カップリング反応の前に予め共役ジエン化合物が添加されたことになるので共役ジエン化合物の添加は必ずしも必要としない。

本発明において、カップリングに用いられるハロゲン化スズ化合物は、

一般式 $R_x Sn Z_y$ 又は $R_a Sb S_n (CH_3)_n Sn R_b Z_b$
 (式中、*R*:アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、芳香族基、
z:ハロゲン原子
x:0~2の整数、*a*:0~2の整数、
n:1~10の整数、*y*:2~4の整数、*b*:1~3の整数、)

で表わされるハロゲン化スズ化合物で具体的にたとえばメチルトリクロロスズ、ジメチルジクロロスズ、チトラクロロスズ、ジクロロスズ、エチルトリクロロスズ、ジエチルジクロロスズ、アトラフルオロスズ、ブチルトリクロロスズ、ジブチルジクロロスズ、オクタルトリクロロスズ、ジオクタルジクロロスズ、メチルトリブroomsズ、ジメチルジブroomsズ、オクタルトリ

(9)

(10)

ブロムスズ、テトラブロムスズ、テトラヨード
スズ、シクロヘキサトリクロロスズ、フェニ
ルトリクロロスズ、1,2ビス(トリクロロスタ
ニル)エタン、1,2ビス(メチルジクロロスタ
ニル)エタン、1,4ビス(トリクロロスタニル)
ブタン、1,4ビス(メチルジクロロスタニル)
ブタン

などが用いられる。

ハロゲン化スズ化合物によるカップリング反
応は0~150じ、0.5分~20時間の範囲で
行なわれる。

ハロゲン化スズ化合物の添加量は有限リチウ
ム化合物のリチウム1原子当量当り、ハロゲン
化スズ化合物のハロゲン原子を基準にして0.1
~3.0当量の範囲好ましくは0.2~1.5当量で
用いられ、ハロゲン化スズ化合物の量により共
役ジエン・スズ結合鎖を有する重合体の割合を
コントロールすることができる。0.1当量より
少ないか、あるいは3.0当量をこえると共役ジ
エン・スズ結合鎖を含む重合体の割合が少なく、

(11)

バイモータル型又はポリモータル型の分子量分
布から(11)式で計算される。

共役ジエンユニット・スズ結合鎖を有する重合体の割合例

$$= \left(1 - \frac{\text{最も低分子重量部分のピーク面積}}{\text{全体のピーク面積}} \right) \times 100 \quad \cdots (11)$$

結合スチレン量は赤外吸収スペクトルの
 699 cm^{-1} を用いた検量線から求めた。ポリ
ブタジエン部分のミクロ構造はD. Norrishの方法
chim. Ind. Vol. 41 758 (1959)
により求めた。

転がり摩擦抵抗特性の指標として70%の反
弾率性を用いた。70%の反弾率性が大きい程、
転がり摩擦によるエネルギーロスが少なく転が
り摩擦抵抗特性の点で優れることを示す。

実施例 - 1

5gのステンレス製反応器にシクロヘキサ
ン2.25g、スチレン12.5g、1,3-ブタジエ
ン3.70g、テトラヒドロフラン8gを仕込み、
これら混合物の温度を50℃に調節した後、

(13)

本発明の目的とする転がり摩擦抵抗特性および
弾率性の優れた重合体がえられない。本発明
の重合及びカップリング反応は窒素又はアルゴ
ンなどの不活性ガス雰囲気で行なわれる。

本発明のスチレン・ブタジエン重合体はバツ
チ重合及び槽型反応器、塔型反応器、管型反応
器などを用いる連続重合によつても得られる。

重合体の分子重量分布はカップリング剤の種類、
量ばかりでなく重合方式によつても自由にコン
トロールできる。

本発明の方法によれば結合スチレン含量3~
40重量%、ポリブタジエン部分のビニル含量
20~95%、ムーニー粘度($\text{ML}_{1+1}^{100^\circ\text{C}}$)10~
150の、共役ジエンユニット・スズ結合鎖を
有する重合体を少なくとも10%以上、好ましく
は20%以上含むランダムなスチレンブタジエ
ン共重合体が容易に得られる。

本発明にて、共役ジエンユニット・スズ結合
鎖を有する重合体の割合はグルパー・ミエーショ
ンクロマトグラフ(GPC)によつて測定され、

(12)

・ブチルリチウム0.32gを添加して50℃等
温下で重合を行なつた。重合開始後35分で重
合収率100%に達したが重合体溶液の色は
スチリル末端の赤ないし黄赤色であつた。重合
体溶液に1,3-ブタジエン5.0gを添加すると
ただちに重合体溶液の色は黄色に変つた。

5分後にテトラクロロスズ0.196gを添加
し、40℃30分間カップリング反応を行なつ
た。重合体は重合体溶液に3gの2,6-ジター
ジャリ-ブチル-α-クレゾールを添加後、ス
チームストリッピングで脱溶媒、100℃熱ロ
ール乾燥を行なつて得られた。

重合体の特性値を第1表に示す。

第2表に示す配合処方によつてブラベンダ
ー・プラストミル及びロールで薄層り配合して145℃
35分間加硫を行なつた。

加硫物の性質を第1表に示す。

実施例 - 2

実施例 - 1にてテトラクロロスズ0.196gの
代わりにメチルトリブロムスズ0.374gを用い

(14)

る以外、実施例・1と同様に行なつた。

結果を第1表に示す。

実施例・3

実施例・1にてテトラクロロスズ0.186gの代りに1,4-ビス(トリクロロスタニル)ブタン0.254gを用いる以外、実施例1と同様に行なつた。

結果を第1表に示す。

実施例・4

実施例・1にて添加1,3-ブタジエン5.0gの代りにイソブレン5.0gを用いる以外、実施例1と同様に行なつた。

結果を第1表に示す。

実施例・5

実施例・1にて1,3-ブタジエン450g、スチレン50g、ナトラヒドロフラン20g、重合温度40℃で行なう以外実施例1と同様に行なつた。

結果を第1表に示す。

実施例・6

(15)

シヤリ-ブチル- γ -クレゾールを添加後脱溶、乾燥を行なつて得られた。

実施例1同様、配合、漏練して、加硫物を得た。

結果を第1表に示す。

実施例・8

実施例7にて重合終了後新たに1,3-ブタジエン50gを添加しない以外実施例7と同様に行なつた。

結果を第1表に示す。

比較例・1

実施例・1にて重合終了後、新たに1,3-ブタジエン5.0gを添加しない以外、実施例1と同様に行なつた。結果を第1表に示す。

比較例・2

実施例・1にて重合終了後1,3-ブタジエン5.0gの代りに0.08g(ブタジエン/ α -ブチルリチウムモル比0.3)を用いる以外、実施例1と同様に行なつた。結果を第1表に示す。

比較例・3

実施例・1にてテトラクロロスズ0.196gの代りに0.098gを用いる以外実施例1と同様に行なつた。

結果を第1表に示す。

実施例・7

50gステンレス製反応器にシクロヘキサン25g、スチレン1.25g、1,3-ブタジエン3.75g、ナトラヒドロフラン70gを仕込み、これら混合物の温度を35℃に調節した後、 α -ブチルリチウム3.25gを添加して重合を開始した。重合開始後20分で最高重合温度96℃に達し、重合体溶液の色はステリルリチウム末端の赤ないし黄赤色であつたがさらに10分後にはブタジエニルリチウム末端の黄色に変つた。重合転化率は100%であつた。

重合体溶液に1,3-ブタジエン50gを添加後、1分後にテトラクロロスズ2.25gを添加し90℃、15分間カップリング反応を行なつた。

重合体は重合体溶液に30gの2,6-ジター

(16)

実施例・1にて α -ブチルリチウム0.32gの代りに0.27gを用いて重合を行なつた。重合体はカップリング反応を行なわず、脱溶後、乾燥して実施例1同様加硫物を得た。結果を第1表に示す。

(17)

(18)

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3
添加共役ジエンの種類	ノタジエン	ブタジエン	ブタジエン	イソプレン	ブタジエン	ブタジエン	ブタジエン	—	—	ブタジエン	—
カップリング剤の種類	テトラクロロ スズ	メチルトリ ブロムスズ	1,4-ビス (トリクロロ スズニル) ブタン	テトラクロ スズ	ナトラクロ スズ	テトラクロ スズ	テトラクロ スズ	テトラクロ スズ	ナトラクロ スズ	テトラクロ スズ	—
重合体の特性値											
結合スチレン%	25	25	25	25	10	25	25	25	25	25	25
マイクロ構造%											
シス/ビニル/トランス	20/40/ 40	20/40/ 40	20/40/ 40	20/40/ 40	14/60/ 26	20/39/ 41	20/39/ 41	20/39/ 41	20/40/ 40	20/40/ 40	20/40/ 40
ムーニー精度 (M1, 100°C)	8.0	5.8	5.5	5.5	5.7	5.7	5.4	5.5	5.7	5.7	5.8
ジエンユニット-スズ											
結合部を含む重合体の割合%	4.0	3.5	4.2	4.0	3.8	2.5	4.5	4.4	3.5*	3.6*	0
加硫物の性質											
300%モジュラス (kg f/cm ²)	180	175	180	170	170	175	190	185	173	170	152
引張強さ (kg f/cm ²)	250	250	260	260	245	245	268	263	240	240	230
伸 び (%)	420	410	430	450	450	440	390	395	420	410	430
硬 さ (115-A)	70	69	70	68	69	69	68	66	69	69	71
100°Cゲルロツプ											
反発弾性 係	73	72	73	72	74	72	74	74	69	69	67

引張特性 115 A8301 に従つて測定

* スチレンユニット-スズ 結合部を含む重合体の割合

(19)

第 2 表

	重量部
重合体	100
BAP	50
ステリアン酸	1
重 鉛 粉	3
イ オ ウ	1.75
加硫促進剤 NDS(NS*)	1.0

* N-1,6-ヘキシル-2-ベンゾチア
ジルスルフェンアミド

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

手 続 補 正 書

昭和 55 年特許願第 163361 号(特開 昭 57- 87407 号, 昭和 57 年 5 月 31 日 発行 公開特許公報 57- 875 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (3)

昭和62年11月29日

特許庁長官 小 川 邦 夫 閣

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
C08F236/14		7167-41
4/48		7167-41
8/42		7167-41

1. 事件の表示

特願昭55-163361号

2. 発明の名称

ステレン-ブタジエン共重合体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (417) 日本合成ゴム株式会社

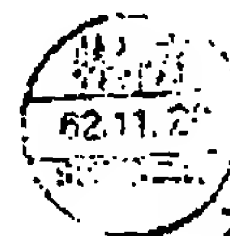
4. 代 理 人

住所 東京都港区虎ノ門五丁目13番1号虎ノ門40ビル

氏名 (6538) 弁理士 山 下 福 平

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



方 式 表 (1)

B. 補正の内容

(1) 明細書第8頁下から5~4行「重合系に添加される」を「重合系に添加されることが好ましい。」に訂正する。

(2) 同書第17頁第10行と第11行の間に、

「実施例9

50g反応器にシクロヘキササン25kg、ステレン0.85kg、1,3-ブタジエン4.15kg、テトラヒドロフラン30gを仕込みこれら混合物の温度を25℃に調節した後、n-ブチルリチウム3.70gを添加して重合を開始した。重合開始後26分で重合温度95℃に達し重合体収率は94%であった。

重合体溶液に1,3-ブタジエン250gを添加後、30秒後にテトラクロロスズ2.25gを添加し90℃、15分間カップリング反応を行なった。重合体は重合体溶液に30gの2,6-ジターシャリーブチル-4-クレゾールを添加後、脱溶乾燥を行なって得た。

実施例1と同様に配合調整して加硫物を得

た。

結果を第2表に示す。

実施例10

実施例5にてテトラヒドロフラン20gの代わりにNNN'-N'-テトラメチルエチレンジアミン1.16gを用い、テトラクロロスズ0.198gの代わりにジブチルジクロロスズ0.61gを用いる以外、実施例1と同様に行なった。

結果を第2表に示す。」

を挿入する。

(3) 同書第14頁第14行の「第2表」を「第3表」に訂正する。

(4) 同書第19頁第1表左端の欄、上から4行目の「結合ステレン%」を「結合ステレン(重量%)」と訂正する。

(5) 同書第19頁第1表実施例4中の「ノソブレ」を「イソブレン」に訂正する。

(6) 同書第19頁第1表の後に下記第2表を挿入する。

第 2 表

(1) 同表第 20 頁第 1 行の「第 2 表」を「第 3 表」に訂正する。

	実施例 9	実施例 10
添加共役ジエンの種類	チオール	チオール
カップリング剤の種類	チオール	チオール
重合体の特性値		
結合率 (%)	15	10
ミクロ構造		
シス/ビニル/トランス	25/20/47	10/75/15
熱安定性 (MLT ₁₀)	48	65
ジエンユニットースズ		
結合率を含む重合体の割合 (%)	48	40
加硫物の性質		
300℃で圧縮 (kg/cm ²)	183	172
引張強さ (kg/cm ²)	274	240
伸び (%)	410	395
硬さ (JIS-A)	70	69
70℃でゲル化		
反発率 (%)	74	73